

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 17 July 2001 (17.07.01)	
International application No. PCT/EP00/10129	Applicant's or agent's file reference G 61243 -ms
International filing date (day/month/year) 14 October 2000 (14.10.00)	Priority date (day/month/year) 28 October 1999 (28.10.99)
Applicant GUPTA, Ashok, Kumar et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

11 May 2001 (11.05.01)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election



was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. : (41-22) 740 14 35	Authorized officer F. Baechler Telephone No. : (41-22) 338.83.38
--	--



Translation

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

4

Applicant's or agent's file reference G 61243 -ms	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/10129	International filing date (<i>day month year</i>) 14 October 2000 (14.10.00)	Priority date (<i>day month year</i>) 28 October 1999 (28.10.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01M 4 '88,		
Applicant FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

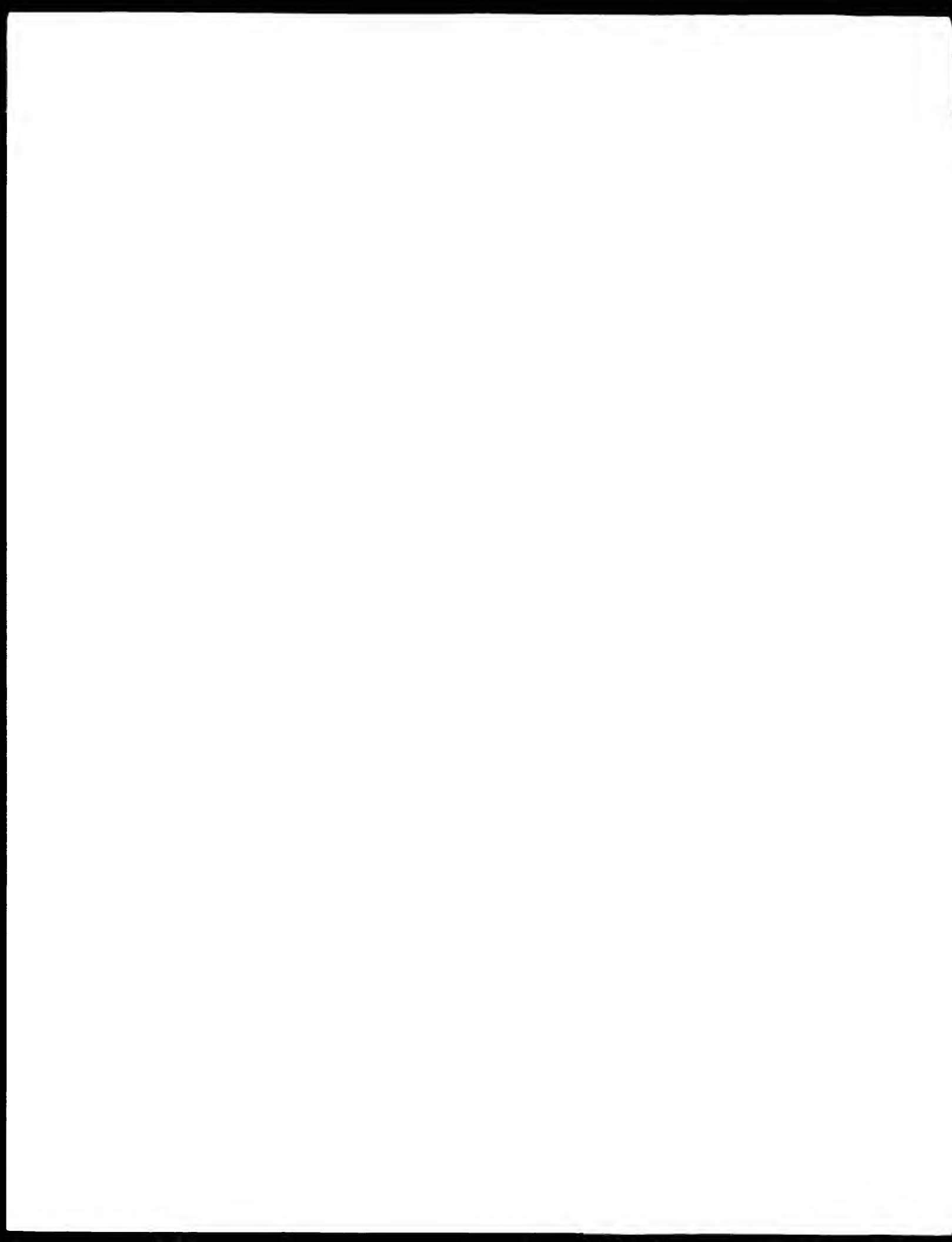
These annexes consist of a total of 1 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

TECHNOLOGICAL CENTER
RECEIVED
SEP 29 2000

Date of submission of the demand 11 May 2001 (11.05.01)	Date of completion of this report 25 September 2001 (25.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments*).

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description. pages 1-8, as originally filed.
pages _____, filed with the demand.
pages _____, filed with the letter of _____
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims. Nos. 6-12, as originally filed.
Nos. _____, as amended under Article 19.
Nos. _____, filed with the demand.
Nos. 1-5, filed with the letter of 11 September 2001 (11.09.2001)
Nos. _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings. sheets/fig _____, as originally filed.
sheets/fig _____, filed with the demand.
sheets/fig _____, filed with the letter of _____
sheets/fig _____, filed with the letter of _____

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description. pages _____
- ☐ the claims. Nos. _____
- ☐ the drawings. sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary.



V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Documents

D1: EP-A-0 945 910.

2. Novelty

D1 discloses a method for applying to a polymer membrane an ink or paste containing a catalytically active metal (for example Pt/C) and a polymer (Nafion). As solvents, D1 envisages, *inter alia*, apolar hydrophobic solvents such as hydrocarbon mixtures (Shell-sol D70: a mixture of 50% C11-C13 hydrocarbons and 50% naphthenes). However, an additional hydrophilic solvent is essential in the preparation of the paste, wherein, according to paragraph [0028] of document D1, preferably mono- and multivalent alcohols, glycols, glycol ether alcohols and glycol ethers could possibly be used. The paste is then applied to the membrane, for example, by silk screen printing, and is dried at temperatures of 60-140 °C.

Since the invention (see Claim 1, part a)) excludes the presence of hydrophilic solvents, the subject



matter of the present Claims 1-12 is novel over the teaching of the closest prior art, as shown by document D1. Novelty over the remaining documents shown in the search report is likewise established, since none of these documents discloses a paste of the type in question containing only hydrophobic solvents.

Claims 1-12 therefore meet the requirements of PCT Article 33(2).

3. Inventive step

Document D1 itself gives no prompting as to omitting the hydrophilic solvent A which is identified as essential, nor is this suggested by any other prior art document. Precisely as a result thereof, as per the invention, the membrane is prevented from swelling, which likewise could not have been envisaged from the prior art.

Claims 1-12 therefore meet the requirements of PCT Article 33(3).

4. All of the claims satisfy the requirements of PCT Article 33(4), since the claimed methods can be used in the field of the production of fuel cells.



VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. Claim 1 is not sufficiently supported by the description (PCT Article 6). The disclosure of a single solvent to be used as per the invention, namely Terpineol, does not sufficiently substantiate or support a claim which comprises all unpolar hydrophobic solvents.
2. Contrary to PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not cite document D1 or indicate the relevant prior art disclosed therein.



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT T5

RECD 27 SEP 2001

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts G 61243 -ms	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/10129	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/10/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 28/10/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK H01M4/88		
Anmelder FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH et al.		


- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 1 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 11/05/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 25.09.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Engl, H Tel. Nr. +49 89 2399 8567





I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-8 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

6-12 ursprüngliche Fassung

1-5 eingegangen am 11/09/2001 mit Schreiben vom 11/09/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/10129

☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-12
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-12
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-12
	Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt



Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Dokumente

D1 = EP 0 945 910 A

2. Neuheit

D1 offenbart ein Verfahren zum Auftragen einer Tinte oder Paste, die ein katalytisch aktives Metall (beispielsweise Pt/C) und ein Polymer (Nafion) enthält, auf eine Polymermembran. Als Lösungsmittel sind unter anderem apolare, hydrophobe Lösungsmittel wie Kohlenwasserstoffgemische (Shellsol D70: ein Gemisch aus 50 % C11-C13 Kohlenwasserstoffen und 50 % Naphthenen) vorgesehen. Jedoch ist für die Bereitung der Paste zwingend die Anwesenheit eines zusätzlichen, hydrophilen Lösungsmittels erforderlich, wonach nach Absatz [0025] des Dokuments D1 bevorzugt ein- und mehrwertige Alkohole, Glykole, Glykoletheralkohole und Glykolether in Frage kommen. Die Paste wird dann auf die Membran beispielsweise durch Siebdruck aufgetragen und bei Temperaturen von 60 - 140 °C getrocknet.

Da die Anwesenheit von hydrophilen Lösungsmitteln erfindungsgemäß ausgeschlossen ist (siehe Anspruch 1, Teil a), ist der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche 1- 12 neu gegenüber der Lehre des nächstkommenden Stands der Technik, verkörpert durch Dokument D1. Neuheit gegenüber den verbleibenden, im Recherchenbericht ausgewiesenen Dokumenten ist ebenfalls gegeben, da keines dieser Dokumente eine gattungsgemäße Paste offenbart, die nur hydrophobe Lösungsmittel enthält.

Die Erfordernisse des Art. 33(2) PCT sind damit für die genannten Ansprüche 1- 12 erfüllt.



3. Erfinderische Tätigkeit

Dokument D1 selbst gibt keine Anregung, das als wesentlich dargestellte, hydrophile Lösungsmittel A wegzulassen, noch weist anderer Stand der Technik darauf hin. Erfindungsgemäß wird gerade dadurch die Quellung der Membran vermieden, was aus dem Stand der Technik ebenfalls nicht vorhersehbar war.

Die Erfordernisse des Art. 33(3) PCT sind damit für die Ansprüche 1-12 erfüllt.

4. Alle Ansprüche genügen den Bestimmungen des Art. 33(4) PCT, da die beanspruchten Verfahren auf dem Gebiet der Herstellung von Brennstoffzellen Verwendung finden können.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

1. Anspruch 1 ist nicht in ausreichendem Maß durch die Beschreibung gestützt (Art. 6 PCT). Die Offenbarung eines einzigen erfindungsgemäß zu verwendenden Lösungsmittels, nämlich Terpeneol, stellt keine ausreichende Substantiierung bzw. Stütze für einen Anspruch dar, der alle unpolaren, hydrophoben Lösungsmittel umfaßt.
2. Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in dem Dokument D1 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch dieses Dokument angegeben.



Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Membran mit
aufgebrachter katalytisch aktiver Schicht für die
5 Verwendung in Niedertemperatur-Brennstoffzellen mit
den Schritten
 - a) Verarbeitung eines ~~unpolaren~~ ^{hydrophoben} Lösungsmittels, eines
katalytisch aktiven Materials sowie einer
10 Polymerlösung zu einer Paste, ^{die keine hydrophilen}
^{Lösungsmittel enthält,}
b) schichtförmiges Auftragen der Paste auf eine
Polymer-Membran,
15 c) Verpressen der Membran mit der aufgetragenen Paste
unter Zufuhr von Wärme, so daß die Lösungsmittel
entweichen und das katalytisch aktive Material auf
der Membran fixiert wird.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Paste durch
Siebdruck schichtförmig auf die Membran aufgetragen
wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem zur Paste
25 ein weiterer Binder zugesetzt wurde.
4. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei
der der Paste ein Plastifizierer beigemischt wurde.
- 30 5. Verfahren, nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
bei dem die auf die Membran schichtförmig
aufgebrachte Paste vor dem Verpressen bei
Temperaturen von 30 - 80°C getrocknet wird.



Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich

PCT Anmeldung: Europa, USA, Kanada, Japan

PCT/EP00/10129

Prio: DE 19951936.6-45 vom 28.10.1999

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Membran mit
aufgebrachter katalytisch aktiver Schicht für die
Verwendung in Niedertemperatur-Brennstoffzellen mit
den Schritten
 - a) Verarbeitung eines ~~unpolaren~~ ^{hydrophoben} Lösungsmittels, eines
katalytisch aktiven Materials sowie einer
Polymerlösung zu einer Paste, ^{die keine hydrophilen}
~~Lösungsmittel enthält,~~
 - b) schichtförmiges Auftragen der Paste auf eine
Polymer-Membran,
 - c) Verpressen der Membran mit der aufgetragenen Paste
unter Zufuhr von Wärme, so daß die Lösungsmittel
entweichen und das katalytisch aktive Material auf
der Membran fixiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Paste durch
Siebdruck schichtförmig auf die Membran aufgetragen
wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem zur Paste
ein weiterer Binder zugesetzt wurde.
4. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei
dem der Paste ein Plastifizierer beigemischt wurde.
5. Verfahren, nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
bei dem die auf die Membran schichtförmig
aufgebrachte Paste vor dem Verpressen bei
Temperaturen von 30 - 80°C getrocknet wird.



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Mai 2001 (03.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/31725 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01M 4/88, 8/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10129

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Oktober 2000 (14.10.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 51 936.6 28. Oktober 1999 (28.10.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH**
[DE/DE]; Leo-Brandt-Strasse, 52428 Jülich (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GUPTA, Ashok, Kumar** [DE/DE]; Victor-Gollancz-Strasse 53, 52428 Jülich (DE). **TIETZ, Frank** [DE/DE]; Dr.-Weyer-Strasse

18, 52428 Jülich (DE). **BUCHKREMER, Hans, Peter** [DE/DE]; Im Mühlenkamp 31, 52525 Heinsberg (DE). **KUNDLER, Isabel** [DE/DE]; Steinstrasser Allee 19, 52428 Jülich (DE).

(74) Anwalt: **GILLE HRABAL STRUCK NEIDLEIN PROP ROOS**; Brucknerstrasse 20, 40593 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PRODUCTION OF CATALYST LAYERS ON MEMBRANES FOR LOW-TEMPERATURE FUEL CELLS

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON KATALYSATORSCHICHTEN AUF MEMBRANEN FÜR NIEDERTEMPERATUR-BRENNSTOFFZELLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for applying catalytically active material to a polymer membrane for low temperature fuel cells. According to the invention, a nonpolar solvent, a catalytically active material and a polymer solution are processed into a paste. This paste is then applied to the membrane in the form of a layer, especially by screen printing. The paste is then dried and pressed onto the membrane, heat being supplied. The use of nonpolar solvents prevents swellings from forming in the membrane. It is therefore possible to produce the desired product with only a few processing steps. Material losses are minimised by using the screen-printing technique. The method is therefore economical and simple overall.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbringung von katalytisch aktivem Material auf eine Polymer-Membran für Niedertemperatur-Brennstoffzellen. Erfindungsgemäss wird ein unpolares Lösungsmittel, katalytisch aktives Material, sowie eine Polymerlösung zu einer Paste verarbeitet. Die Paste wird schichtförmig, insbesondere durch Siebdruck, auf die Membran aufgetragen. Anschliessend wird die Paste getrocknet und unter Zufuhr von Wärme mit der Membran verpresst. Durch das Vorsehen von unpolaren Lösungsmitteln werden Quellungen der Membran vermieden. Es ist daher möglich, mit wenigen Verarbeitungsschritten das gewünschte Produkt herzustellen. Durch Vorsehen der Siebdrucktechnik werden Materialverluste minimiert.

WO 01/31725 A1



Herstellung von Katalysatorschichten auf Membranen für
Niedertemperatur - Brennstoffzellen

Die Erfindung betrifft die Herstellung einer Katalysatorschicht auf einer Membran für Niedertemperatur - Brennstoffzellen.

- 5 Aus der Druckschrift DE 44 30 958 C1 sowie aus der Druckschrift DE 195 31 852 C1 sind Brennstoffzellen bekannt, die eine Kathode, einen Elektrolyten sowie eine Anode aufweisen. In einen an die Kathode angrenzenden Kanal oder Raum wird ein Oxidationsmittel (z. B. Luft) und in
10 einen an die Anode angrenzenden Kanal oder Raum wird Brennstoff (z. B. Wasserstoff) zugeführt.

- Die Betriebsmittel gelangen zu den Elektroden und reichen sich hier ab. Anschließend treten die abgereicherten Betriebsmittel wieder aus und werden aus der Brennstoffzelle herausgeleitet.
15

- An der Anode der aus der Druckschrift DE 195 31 852 C1 bekannten Brennstoffzelle bilden sich in Anwesenheit des Brennstoffs mittels eines Katalysators Protonen. Die Protonen passieren eine als Elektrolyt vorgesehene Membran und verbinden sich auf der Kathodenseite mit dem vom Oxidationsmittel stammenden Sauerstoff zu Wasser. An der
20 Anode werden Elektronen freigesetzt und so elektrische Energie erzeugt.
25

Katalysatorschichten sind bei einer Niedertemperatur -

Brennstoffzelle auf beiden Seiten einer Membran aufgebracht. Die Membran besteht aus Polymermaterial, so z. B. Nafion®. Im allgemeinen ist auf den Schichten, die aus Katalysatormaterial bestehen, jeweils eine poröse Gasdiffusionsschicht aufgebracht. Die Gasdiffusionsschicht dient sowohl der Verteilung der Reaktanden als auch der Stromableitung.

Bei einem Herstellungsverfahren wird die aktive Schicht, also die Katalysatorschicht auf einen Träger aufgebracht. Der Träger wird mit der Membran verpreßt, so daß die aktive Schicht an die Membran grenzt. Anschließend wird der Träger entfernt.

Obwohl mit diesem Verfahren qualitativ hochwertige Katalysatorschichten hergestellt werden können, weist es den Nachteil auf, daß mehrere Verarbeitungsschritte erforderlich sind. Darüber hinaus besteht das Risiko einer unvollständigen Übertragung des Katalysatormaterials auf die Membran, so daß ein gewisser Anteil an Katalysatormaterial nicht genutzt wird.

Um die Zahl der Arbeitsschritte zu minimieren, sollte die Katalysatormischung direkt auf die Membran aufgetragen werden. Es ist daher versucht worden, die aktive Schicht, d. h., die aus Katalysatormaterial bestehende Schicht auf eine Gasdiffusionsschicht aufzusprühen. Als Material werden dabei kohlegeträgerte Edelmetall - Katalysatoren verwendet. Anschließend wird eine Gasdiffusionsschicht auf einer Seite der Membran durch Heißpressen mit dieser verbunden. Die Katalysatorschicht befindet sich dann zwischen der Membran und der Gasdiffusionsschicht.

Zwar werden mit dem vorgenannten Verfahren die Zahl der Herstellungsschritte minimiert. Es erweist sich jedoch als problematisch, daß bei diesem Verfahren ein Lösungsmittel eingesetzt wird. Eine Quellung des Membranmaterials konnte aufgrund des Lösungsmittels nicht vermieden werden. Im allgemeinen verzieht sich dann das Membranmaterial so stark, daß eine Beschichtung nicht mehr möglich ist.

10 Das vorgenannte Problem wird bei dem aus der Druckschrift "M.S.Wilson, S.Gottesfeld, J. Elektrochem. Soc., Vol. 139 (2), L28, 1992 bekannten Verfahren gelöst, indem die Membran durch Unterdruck auf einem Vakuumtisch festgehalten wird, während das Katalysatormaterial mit einer
15 schrittmotorgesteuerten Sprüheinheit aufgetragen wird. Das Verfahren funktioniert zwar gut, es erfordert jedoch einen erheblichen apparativen Aufwand. Es ist somit vergleichsweise teuer.

20 Aus der Druckschrift DE 197 05 469 C1 ist ein Verfahren bekannt, bei dem mit Hilfe von Fotolack eine Maske auf ein Substrat aufgebracht wird. Katalysatormaterial, wie z. B. Platin, wird im Anschluß elektrochemisch oder durch Sputtern durch die Maske hindurch auf dem Substrat aufgetragen. Der Fotolack wird durch Belichtung entfernt. Eine
25 Membran wird mit dem Katalysatormaterial verpreßt, welches sich auf dem Substrat befindet. Schließlich wird das Substrat abgelöst.

30 Auch das vorgenannte Verfahren zur Auftragung von Katalysatormaterial auf eine Membran weist nachteilhaft sehr viele Schritte auf.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens, mit dem einfach und preiswert das Katalysatormaterial auf eine Membran aufgetragen werden kann.

5

Die Aufgabe der Erfindung wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des ersten Anspruchs gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

10

Anspruchsgemäß wird aus einem unpolaren Lösungsmittel, katalytisch aktivem Material sowie einer Polymerlösung eine Paste hergestellt. Durch Heißpressen wird die aufgetragene Schicht mit der Membran verbunden. Während dieses Vorgangs entweichen die Lösungsmittel.

15

Als katalytisch aktives Material wird typischerweise Platin eingesetzt. Nafion® stellt ein Beispiel für ein geeignetes Polymer dar. Als Lösungsmittel kann ein handelsüblicher Dünnschichtverdünner, so zum Beispiel der Dünnschichtverdünner 8470 der Firma DuPont verwendet werden. Ein solcher Dünnschichtverdünner besteht im wesentlichen aus einem Terpeneol-Isomerengemisch, dem weitere Komponenten zugesetzt sind, um die Benetzung von Feststoffen zu verbessern.

20

25

Erfindungswesentliche Maßnahme ist das Vorsehen eines hydrophoben, also unpolaren Lösungsmittels. Es hat sich nämlich gezeigt, daß polare Lösungsmittel wie zum Beispiel Wasser für die Quellung der Membran verantwortlich sind. Das Problem bezüglich der Quellung wird also dadurch vermieden, daß hydrophobe Lösungsmittel (unpolare Lösungsmittel) verwendet werden. Durch diese

30

Maßnahme wird es also möglich, eine Schicht auf die Membran direkt aufzutragen, unter Wärme zu verpressen und so in wenigen Verarbeitungsschritten zum gewünschten Ergebnis zu gelangen.

5

Die Temperatur während eines solchen Arbeitsvorganges beträgt beispielsweise 140°C. Grundsätzlich ist die Temperatur so zu wählen, daß die Lösungsmittel während des Preßvorganges verdampfen, ohne daß im übrigen die

10 Materialien geschädigt werden. Temperaturen um die 140°C erfüllen regelmäßig diese Anforderungen.

Das katalytisch aktive Material befindet sich zweckmäßig auf einem Trägermaterial wie zum Beispiel Kohlenstoff. So
15 wird eine große katalytisch aktive Fläche unter minimalem Einsatz von Katalysatormaterial bereitgestellt. Die Kosten für teures katalytisch aktives Material wie zum Beispiel Platin oder Rubidium werden so minimiert.

20 Die Polymere in der Paste dienen zum Verbinden des katalytisch aktiven Materials mit der Polymer-Membran. Idealerweise wird als Polymer in der Paste ein solches eingesetzt, aus dem die Membran besteht. Es ist so im besonderen Maße sichergestellt, daß die gewünschte
25 Bindung des Katalysatormaterials an die Membran zuverlässig erreicht wird.

Die Paste kann durch eine Dickschicht-Technik, so zum Beispiel durch Schablonendruck, auf die Polymer-Membran
30 aufgetragen werden. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung eines Siebdruckverfahrens, da hierdurch präzise dosiert werden kann. Ferner sind die durch Siebdruck hergestellten Schichten besonders homogen.

Außerdem werden Materialverluste minimiert.

Bei einem Siebdruckverfahren wird ein von einem Rahmen
eingerahmtes Sieb auf die Membran aufgelegt. Eine Paste
5 wird mittels eines Rakels in die Poren des Siebes
hineingedrückt. Anschließend wird das Sieb entfernt und
die Paste liegt schichtförmig auf der Membran vor. Die
Paste wird - wie bereits erwähnt - anschließend unter
Wärme mit der Membran verpreßt.

10

Es können so beispielsweise 10 bis 100 μm dicke
Katalysatorschichten auf der Membran aufgetragen werden.

Vorteilhaft wird die aufgetragene Paste vor dem
15 Verpressen zunächst bei erhöhten Temperaturen getrocknet.
Unter erhöhten Temperaturen werden Temperaturen wenig
oberhalb der Zimmertemperatur verstanden. Diese liegen
wesentlich unter der Temperatur, bei der die Schicht mit
der Membran verpreßt wird. 50°C ist eine geeignete
20 Trocknungstemperatur.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des
Verfahrens wird neben dem Polymermaterial ein weiterer
Binder zur Paste hinzugegeben, um so die spätere Bindung
25 des Katalysatormaterials an die Membran zu verstärken. Es
können konventionelle, aus der Siebdrucktechnik bekannte
Binder eingesetzt werden, soweit diese hydrophobe
Lösungsmittel enthalten. Ferner sind die Binder so zu
wählen, daß die im Binder vorhandenen Lösungsmittel bei
30 den Verarbeitungstemperaturen verdampfen. Die Verdampfung
sollte also insbesondere unterhalb von 140°C einsetzen.

Ein Beispiel für einen zusätzlichen Binder stellt PHE dar. Hierbei handelt es sich um Phthalsäure bis-(2-ethylhexylester). Polyvinylbuteral (PVB) oder Ethylcellulose sind weitere Beispiele für zusätzliche
5 Binder.

Es ist ferner zweckmäßig, der Paste einen Plastifizierer hinzuzugeben. Hierdurch werden spätere Rißbildungen vermieden. An den Plastifizierer sind die vorgenannten
10 Anforderungen zu stellen. Der Plastifizierer darf also keine polaren Lösungsmittel enthalten. Ferner müssen Lösungsmittel bei den Betriebstemperaturen verdampfen.

Ölsäure oder Phtalsäure-bis-(2-ethyl-hexylester (PHE)
15 sind Beispiele für geeignete Plastifizierer.

Ausführungsbeispiel:

20 Feststoff Pt/Kohle wird mit 5 Vol.-% Nafion-Lösung der Fa. DuPont oder Fa. Fluka 1:2 Pt/Kohle:Nafion-Lösung unter Rühren vermischt, so daß die Masse homogen benetzt wird. Ein anschließender Trocknungsprozeß bei 80°C führt zu einer gleichmäßigen Umhüllung des Feststoffs mit dem
25 Polymer. Diese Masse (0,77g) wird dann grob pulverisiert und mit (2,6g von) einem Lösungsmittelgemisch (Dünnschicht Verdünner 8470 der Fa. DuPont mit oder ohne 0,1 Gew.-% Binder) versetzt. Einige Tropfen (0,05g) Ölsäure oder PHE werden hinzugegeben, und die ganze Masse
30 wird auf einem Dreiwalzenstuhl homogenisiert. Während des Homogenisierungsvorganges wird zusätzlich etwas Lösungsmittel dazugegeben, bis eine streichfähige Paste entsteht. Dabei werden zuvor entstandene Agglomerate

mechanisch zerstört und eine einheitlich Korngröße erzielt.

Diese Paste wird durch Dickschichttechnik, in diesem Fall
5 mit dem Siebdruck- oder dem Schablonendruck, auf die
Polymer-Membran aufgetragen. Auf diese Weise können in
einem Beschichtungsschritt 10-100 μm Katalysatorschicht
aufgetragen werden. Eine so beschichtete Membran-
Elektroden-Einheit wird schließlich bei 50°C getrocknet
10 und die Schicht, also die Elektrode bei 130°C unter Druck
auf der Membran fixiert.

Durch die erreichte Formstabilität der Membran während
der Herstellung des Verbundes kann der Herstellungsprozeß
15 leicht in eine Serienfertigung umgesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Membran mit
aufgebrachter katalytisch aktiver Schicht für die
5 Verwendung in Niedertemperatur-Brennstoffzellen mit
den Schritten
 - a) Verarbeitung eines unpolaren Lösungsmittels, eines
katalytisch aktiven Materials sowie einer
10 Polymerlösung zu einer Paste,

b) schichtförmiges Auftragen der Paste auf eine
Polymer-Membran,

15 c) Verpressen der Membran mit der aufgetragenen Paste
unter Zufuhr von Wärme, so daß die Lösungsmittel
entweichen und das katalytisch aktive Material auf
der Membran fixiert wird.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Paste durch
Siebdruck schichtförmig auf die Membran aufgetragen
wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem zur Paste
25 ein weiterer Binder zugesetzt wurde.
4. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei
der der Paste ein Plastifizierer beigemischt wurde.
- 30 5. Verfahren, nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
bei dem die auf die Membran schichtförmig
aufgebrachte Paste vor dem Verpressen bei
Temperaturen von 30 - 80°C getrocknet wird.

6. Verfahren nach einem der vornergehenden Ansprüche, bei dem die Paste in einer Dicke von 10-100 µm auf die Membran aufgetragen wird.

5

7. Verfahren nach einem der vornergehenden Ansprüche, bei dem Nafion® als Polymer eingesetzt wird.

10

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem bei Temperaturen von 100 °C bis 150 °C die aufgetragene Paste mit der Membran verpreßt wird.

15

9. Verfahren nach einem der vornergehenden Ansprüche, bei dem Platin als Katalysatormaterial verwendet wird.

20

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem ein Lösungsmittel verwendet wird, welches überwiegend Terpeneol enthält.

25

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Paste aus 10 bis 50 %, vorzugsweise 20 bis 30 % Gewichtsanteilen Feststoff, 0 bis 10 %, vorzugsweise 1 bis 2 % Gewichtsanteilen Binder, 0 bis 5 %; vorzugsweise 1 bis 2 % Gewichtsanteilen Plastifizierer, Rest Lösungsmittel besteht.

30

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
bei dem die Paste 60 bis 80 Gew.-% Lösungsmittel
enthält.



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AM DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts G 61243 -ms	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/10129	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/10/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 28/10/1999
Anmelder FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 4 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1 Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbaren **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

- 2 ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

- 3 ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4 Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5 Hinsichtlich der Zusammenfassung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.



Feld III WORTLAUT DER ZUSAMMENFASSUNG (Fortsetzung von Punkt 5 auf Blatt 1)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbringung von katalytisch aktivem Material auf eine Polymer-Membran für Niedertemperatur-Brennstoffzellen.

Erfindungsgemäß wird ein unpolares Lösungsmittel, katalytisch aktives Material, sowie eine Polymerlösung zu einer Paste verarbeitet. Die Paste wird schichförmig, insbesondere durch Siebdruck, auf die Membran aufgetragen. Anschließend wird die Paste getrocknet und unter Zufuhr von Wärme mit der Membran verpreßt.

Durch das Vorsehen von unpolaren Lösungsmitteln werden Quellungen der Membran vermieden. Es ist daher möglich, mit wenigen Verarbeitungsschritten das gewünschte Produkt herzustellen. Durch Vorsehen der Siebdrucktechnik werden Materialverluste minimiert.



INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Ir. des Aktenzeichen

PCT/EP 00/10129

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M4/88 H01M8/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 945 910 A (DEGUSSA) 29. September 1999 (1999-09-29) Seite 4, Zeile 11-56 Beispiele	1,2,6-9, 12
A	DE 196 16 160 A (HOECHST AG) 30. Oktober 1997 (1997-10-30) Seite 3, Zeile 20-27 Seite 4, Zeile 22-35 Beispiele 1,2	1-12
A	US 5 330 860 A (GROT WALTHER G ET AL) 19. Juli 1994 (1994-07-19) Spalte 3, Zeile 60 -Spalte 4, Zeile 29 Spalte 5, Zeile 15-41	1-12
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/02/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engl, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10129

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 861 222 A (WENDT HARTMUT ET AL) 19. Januar 1999 (1999-01-19) Spalte 7, Zeile 18-49 Beispiel 1 ----	1-12
A	DE 33 34 330 A (SIEMENS AG) 4. April 1985 (1985-04-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 25-30 Seite 6, Zeile 13-21 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu den Patentfamilie gehören

Il des Aktenzeichen

PCT/EP 00/10129

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0945910 A	29-09-1999	DE 19812592 A BR 9900605 A JP 11329452 A	07-10-1999 06-06-2000 30-11-1999
DE 19616160 A	30-10-1997	BR 9708823 A CA 2253708 A DE 59701260 D WO 9740543 A EP 0896741 A ES 2146466 T JP 2000509187 T	03-08-1999 30-10-1997 20-04-2000 30-10-1997 17-02-1999 01-08-2000 18-07-2000
US 5330860 A	19-07-1994	CA 2121937 A DE 69407856 D DE 69407856 T EP 0622861 A JP 2842220 B JP 7070782 A	27-10-1994 19-02-1998 06-08-1998 02-11-1994 24-12-1998 14-03-1995
US 5861222 A	19-01-1999	DE 19611510 A EP 0797265 A JP 10003929 A	25-09-1997 24-09-1997 06-01-1998
DE 3334330 A	04-04-1985	KEINE	

